

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-173857

⑤ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成4年(1992)6月22日
C 08 L 51/04	L K Y	7142-4 J	
C 08 K 3/22	L K X	7167-4 J	
C 08 L 25/04	L E D	9166-4 J	
71/12	L Q P	9167-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 安定化樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-297256

⑯ 出 願 平2(1990)11月5日

⑰ 発 明 者	大 関 寿 朗	千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1	旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	堀 尾 光 宏	千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1	旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人	旭化成工業株式会社	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号	
⑳ 代 理 人	弁理士 野崎 鉄也		

明 細 書

1. 発明の名称

安定化樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ポリフェニレンエーテル系樹脂10～90重量部、

(b) 共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち5～70重量%が水添された部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂90～10重量部、

(c) スチレン系樹脂0～80重量部及び

(d) 熱安定剤0.01～5重量部

より成り、且つ成分 (b) における部分水添共役ジエン系ゴム中に含まれる 1,2-ビニル結合量及び 1,4-結合量が、夫々3重量%以下及び30重量%以上であり、成分 (d) が金属酸化物及び金属硫化物又は金属酸化物、金属硫化物及び有機亜磷酸エステル類であることを特徴とする安定化樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた耐衝撃性、熱安定性及び耐熱水性を有する樹脂組成物に関する。

さらに詳しくは、ポリフェニレン系樹脂を耐衝撃性スチレン系樹脂で補強するに際し、共役ジエン系ゴムの全二重結合の一部が水添された部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を用い、更に該耐衝撃性スチレン系樹脂を安定化するに十分な熱安定剤を配合してなる耐衝撃性、熱安定性及び耐熱水性が改良された樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

ポリフェニレンエーテル樹脂は耐熱性、電気特性、耐酸、耐アルカリ性等に優れ、しかも低比重、低吸水性である等の優れた特性を有する樹脂であるが、一方流動性が低いため熔融成形加工が難しく且つ衝撃強度が低いため若干脆いという欠点も有している。そして、これらの欠点を同時に改良するためにポリブタジエン成分を含む耐衝撃性が

## 特開平4-173857 (2)

リスチレンを配合する技術が開発され、米国特許第3383435号明細書に開示されている。又、これとは別にマイクロ構造を特定したポリブタジエンを用いた耐衝撃性ポリスチレンを配合する技術も特公昭54-20537号公報に開示されている。該特公昭の技術はポリブタジエンの全マイクロ構造中の1,4-シス結合及びビニル基の含有量が、夫々50重量%以上及び10重量%以下であることを特徴としている。

しかし、これらの技術では、マイクロ構造の如何に保らず二重結合の総量は変らないため、二重結合の持つ化学的不安定さに基づく、酸化劣化等による物性変化の度合に極端な違いはなく、熔融成形、熱曝露あるいは光曝露等による物性の低下を回避することは非常に困難であった。

一方、二重結合をほとんど含まない、水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体で補強する技術が、例えば、特開昭50-11142号公報に開示されているが、この技術でも熱安定性は優れたものの、耐衝撃性スチレン系樹脂のゴム粒子内

にスチレン系重合体の分散粒子を含まないため、ゴム効率が低く、耐衝撃性を改良するためには多量のゴム成分を添加する必要がある。しかも水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体とポリフェニレンエーテル樹脂との親和性が必ずしも十分でないため、しばしば成形品に剥離が生じていた。加えてブタジエンブロック中の1,4-ブタジエン成分の水添率が高くなる程、ゴム成分のガラス転移点上昇するため、かかる技術では十分な低温衝撃性を得ることができないのである。

これとは別に、耐衝撃性スチレン系樹脂の剛性を保ちつつ、衝撃強度を改良する技術が特開昭64-90208号公報に開示され、実施例にはポリフェニレンエーテル樹脂に配合した場合にも、従来の耐衝撃性スチレン系樹脂に較べ衝撃強度が改良されることが示されている。しかし、ポリフェニレンエーテル系樹脂を含む樹脂組成物は耐熱性が高いことが特徴であり、該公報開示の技術の1,2-ビニルの残基が多い領域では、高温で成形加工したり、熱曝露した場合、物性低下が大きくなるとい

う問題点がある。更に、水添率が高い領域では低温衝撃強度が得られない等の問題点があり、ポリフェニレンエーテル系樹脂の物性改良のために求められている耐衝撃性スチレン系樹脂の充分満足 of いく技術範囲を示すものにはなり得ていない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、ポリフェニレンエーテル系樹脂に成形加工性及び耐衝撃性を賦与するに際し、上記した問題点が解決された熔融加工工程又は熱曝露等の加熱によって物性低下が起こらず、しかも従来の樹脂組成物に較べ低温衝撃性、剛性あるいは耐環境亀裂性等のバランスが優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることにある。

(課題を解決するための手段及び作用)

本発明者らは研究の結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂を共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂によって補強する場合に、共役ジエン系ゴム成分中の二重結合の量が多く成る程、酸化劣化を受け易く物性低下が大きくなること、更に二重結合の中でも1,2-ビニルの結合量が多

く成ると酸化劣化が促進されスチレン系樹脂成分の主鎖分断をも誘発し、物性低下をもたらすことを見出した。

そして、二重結合の総量が必要以上に多くなると、熱安定性及び剛性が低下し、必要以上に少くなると低温衝撃強度が低下するため、物性バランスを保つための適切な二重結合量が存在することを見出した。加えて、ポリフェニレンエーテル系樹脂に部分水添された共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を添加した場合、従来の共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂に較べ大幅に高い耐衝撃性及び耐環境亀裂性を示すということを見出した。

更に、金属酸化物及び金属硫化物類の如き化合物を熱安定剤として配合した場合、従来の共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を用いた場合の効果からは予想できない程、熱安定性が改良され、熱履歴による耐衝撃性の低下も極めて少なく、且つ優れた成形安定性及び耐熱水性を示すことを見出した。加えて、有機亜磷酸エステル

## 特開平4-173857(3)

類、アルカノールアミン類の如き化合物を併用することで、熱安定化効果が更に改良されることを見出して、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

- (a) ポリフェニレンエーテル系樹脂10～90重量部、
- (b) 共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち5～10重量%が水添された部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂90～10重量部、
- (c) スチレン系樹脂0～80重量部

及び

- (d) 熱安定剤0.01～5重量部

より成り、且つ成分(b)における部分水添共役ジエン系ゴム中に含まれる1,2-ビニル結合量及び1,4-結合量が、夫々3重量%以下及び30重量%以上であり、成分(d)が金属酸化物及び金属硫化物又は両者にさらに有機亜磷酸エステル類を加えた熱安定剤であることを特徴とする安定化された樹脂組成物を提供するものである。

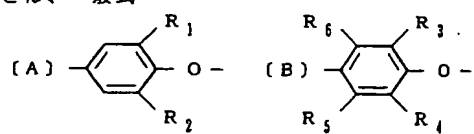
炭素数1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、 $R_5$ 、 $R_6$ は同時に水素ではない。)を繰返し単位とし、構成単位が上記(A)及び(B)からなる単独重合体、あるいは共重合体が使用できる。

ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロール-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリ

本発明の樹脂組成物は高温で成形機内に滞留させたり、加熱変形温度付近で熱曝露しても物性低下が生じ難い。また、従来の技術に較べて、同一ゴム量による耐衝撃性の増加が大きいので、同一耐衝撃強度を得るためには少いゴム量で済み、元々、全二重結合量が少ない上に添加するゴム量が少いために組成物が燃焼し難くなり、難燃化する場合にも少い難燃剤量で目的を達成できるという利点を有する。

更に、本発明の樹脂組成物は剛性、低温衝撃性あるいは耐環境亀裂等の物性バランスにおいても、従来の技術では到達し得ない領域のものが得られるという特長を有する。

本発明で用いるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は

マーが挙げられる。

ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

本発明において、ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量は10～90重量部の範囲が好ましい。含有量が10重量部を下回る場合には、ポリフェニレンエーテル系樹脂による改良効果が十分発揮されないため好ましくなく、90重量部を超える場合、成形加工性あるいは耐衝撃性を改良するに十分な量の耐衝撃性スチレン系樹脂を添加することができなくなるため好ましくない。

本発明に用いる部分水添共役ジエン系ゴムは、公知の方法で得られる共役ジエン系ゴムを部分的に水添させることによって得られる。公知の方法で得られる共役ジエン系ゴムとは、通常、耐衝撃

## 特開平4-173857 (4)

性スチレン系樹脂の製造に用いられる全てのゴムが含まれる。例えば、ポリブタジエン（ローシスポリブタジエン及びハイスポリブタジエン）スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、天然ゴム等であり、中でも最も好ましいのはポリブタジエンである。

共役ジエン系ゴムの全二重結合中に占める1,2-ビニル結合の好ましい量は全二重結合の水添率によって異なるため特に限定されるものではないが、一般的には5重量%以上であることが望ましい。熱安定性を向上させるため水添率を上げた場合、ゴム弾性が失われるが、1,2-ビニル結合量の多いもの程ゴム弾性の低下の度合いが小さくなるためである。

本発明において、部分水添共役ジエン系ゴムは全二重結合のうち、5〜70重量%が水添され、しかも1,2-ビニル結合量が3重量%以下、好ましくは2重量%以下であることが望ましく、1,4-結合の量は30重量%以上であることが望ましい。

記載のトリイソブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Hung Yu Chen, J. Polym. Sci. Polym. Letter Ed., **15**, 271 (1977)。記載のトルエンスルフォニルヒドラジドを用いて水素添加する方法、あるいは特公昭42-8704号に記載の有機コバルト-有機アルミニウム系触媒あるいは有機ニッケル-有機アルミニウム系触媒を用いて水素添加する方法等を挙げることができる。

本発明の実施において特に好ましい水素添加の方法は、1,2-ビニル結合を1,4-結合に先だって選択的に水添できる触媒を使用する特開昭52-41890号に示される方法、あるいは低温、低圧の温和な条件下で水添が可能な触媒を用いる特開昭59-133203号、特開昭60-220147号に示される方法である。

本発明において、部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂の含有量は90〜10重量部の範囲より選ばれることが好ましい。含有量が90重量部を上回る場合にはポリフェニレンエーテル系樹脂を必要量添加できず、10重量部を下回

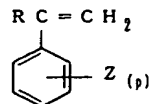
全二重結合の水添率が5重量%を下回る場合には、部分水添の効果が十分に発揮されない。例えば、水添前の1,2-ビニル量が8重量%の共役ジエン系ゴムを5重量%水添しても1,2-ビニル量を3重量%以下にはできないし、全二重結合量の5重量%を水添しても、耐衝撃性及び耐環境亀裂性はほとんど改良できない。水添率が70重量%を上回る場合、耐衝撃性、中でも低温衝撃性が十分に得られなくなるため好ましくない。部分水添共役ジエン系ゴム中に含まれる1,2-ビニル結合量が3重量%を上回る場合にはゴム成分が酸化され、更にスチレン系樹脂の主鎖分裂を誘発し易くなるため熱安定性を十分に改良し得ず好ましくない。更に、1,4-結合量が30重量%を下回る場合には耐衝撃性の改良効果が乏しくなるため好ましくない。

本発明で用いられる部分水添共役ジエン系ゴムは上述の共役ジエン系ゴムを部分的に水添することによって得られる。水添方法は、従来公知のいかなる方法を用いても良く、例えば、F. L. Rapp, et al., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4672 (1961)。

る場合には部分水添共役ジエン系ゴムを十分に含有させることができないため、耐衝撃性及び耐環境亀裂性を十分に改良できず好ましくない。

本発明に用いるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物及びゴム質重合体を挙げることができる。

スチレン化合物とは、一般式



(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0〜5の整数である。)で表される化合物を意味する。

これらの具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と

## 特開平4-173857(5)

共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；ブチルアクリレート、2・エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物と共に使用される。また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいはエチレン・プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられるが、いずれも部分水添共役ジエン系ゴムと合せて、ゴム中に含まれる1,2-ビニル結合量及び1,4-結合量が夫々3重量%以下及び30重量%以上であることが必要である。

本発明において、スチレン系樹脂は熱変形温度及び成形加工性を調節するために用いられ、部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂によって目的が達成されれば添加しなくても良いが、必要によって80重量部まで添加できる。80重量部を上回る場合には、ポリフェニレンエーテル系樹脂及び部分水添共役ジエン系ゴムを含む

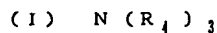
耐衝撃性スチレン系樹脂を必要量添加できないため好ましくない。

本発明で用いる熱安定剤である金属酸化物及び金属硫化物としては主に亜鉛の酸化物及び硫化物が用いられる。

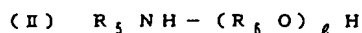
本発明で用いる熱安定剤である有機亜燐酸エステル類も特に限定されるものではないが、その具体例としてはトリフェニルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジデシルフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールホスファイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリドデシルトリチオホスファイト等を挙げることができる。

本発明においては安定剤として①金属酸化物と金属硫化物又は②金属酸化物、金属硫化物及び有機亜燐酸エステル類を用いるが、これらにさらにアルカノールアミン類又はアルキルアミン酸ア

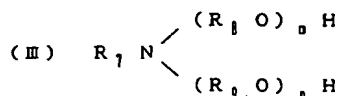
ルキレン誘導体を加えたものを用いることができる。その場合用いられるアミン類及びアミン置換体類は下記(I)式に代表されるアルカノールアミン類、(II)(III)(IV)式に代表されるアルキルアミン酸化アルキレン誘導体及び(V)式に示されるアミン類の単品又は混合物である。



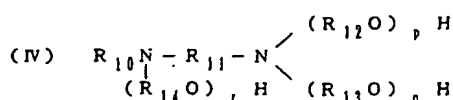
( $R_4$  は各々独立に水素又は炭素数1~4の低級アルカノールであり、少なくとも2個の $R_4$  はアルカノールである。)



( $R_5$  はアルキル基、 $R_6$  は炭素数2~4のアルキル基、 $2$  は1~50の整数である。)



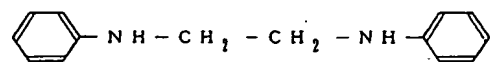
( $R_7$  はアルキル基、 $R_8$ 、 $R_9$  は炭素数2~4のアルキル基、 $m$ 、 $n$  は1~50の整数である。)



( $R_{10}$  はアルキル基、 $R_{11}$  は炭素数1~4のアルキル基、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  は炭素数2~4のアルキル基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  は1~50の整数である。)

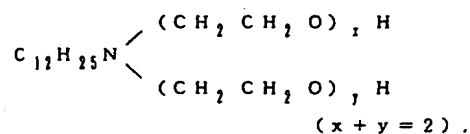
(V)  $N-CH_2-CH_2-N$  骨格をアミン分子に含有する化合物で下記(i)、(ii)で示される化合物

(i)

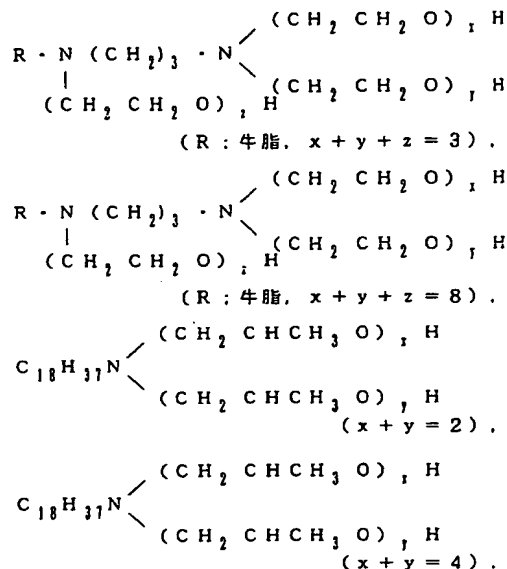
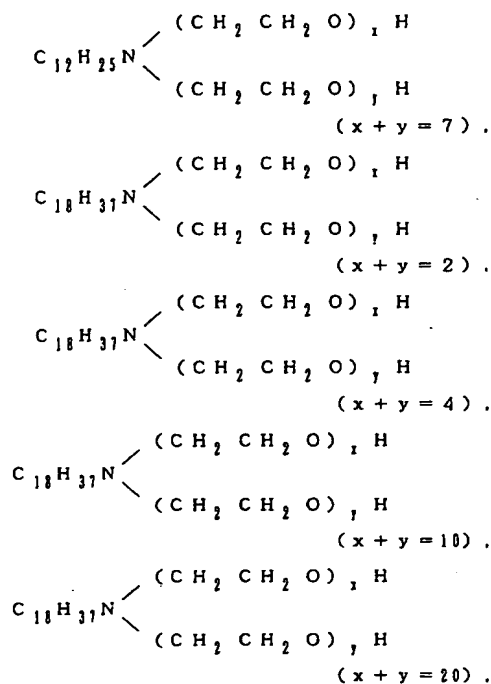


$CH_2 NH_2$  ( $t=0\sim 2$ の整数)

その代表例はジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジブタノールアミン、トリブタノールアミン、ドデシルエタノールアミン、



## 特開平4-173857 (6)



N,N' ジフェニルエチレンジアミン、トリエチルテトラミン等が挙げられる。

本発明において、熱安定剤の含有量は0.01~5重量部の範囲が好ましい。含有量が0.01重量部を

下回る場合は安定化効果がほとんどなく、5重量部を上回る場合は加熱変形温度及び耐衝撃性の低下が著しくなるため好ましくない。

本発明の組成物には他の添加剤、例えば、可塑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。

難燃剤としては、芳香族リン酸エステル、赤リン、芳香族ハロゲン化合物、三酸化アンチモン等が特に有効である。

本発明を構成する各成分を混合する方法はいかなる方法でもよいが、例えば、押出機、加熱ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等を使用することができる。

## 〔発明の効果〕

本発明の安定化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、耐衝撃性、熱安定性及び耐熱水性に優れている上に、成形加工性及び電気的特性等にも優れるため有用な成形材料である。

而して、本発明の該組成物の成形品は、自動車部品や給排水設備等に、難燃化したものは家電部品や配電部品等に好適であり、耐久性が優れるため製品寿命の延長に大いに役立つものである。

## 〔実施例〕

以下に実施例を示すが本発明は以下の例に限定されるものではない。以下、%及び部は、夫々重量%及び重量部を表わす。

なお、以下の実施例及び比較例において用いた耐衝撃性スチレン系樹脂は次に述べる製造方法によって調製したものである。又、実施例及び比較例で用いた、耐衝撃性スチレン系樹脂とこれを調製するに際して用いた、共役ジエン系ゴム及び部分水添共役ジエン系ゴムは表-Ⅱに示す通りのものである。

## 製造例1：部分水添共役ジエン系ゴムの製造

実施例で用いる部分水添共役ジエン系ゴムは、代表的には、次に述べる方法で製造した。

内容積10ℓの攪拌機付、ジャケット付オートクレーブを反応器として用いて、ブタジエン/n-

特開平4-173857 (7)

ヘキサン混合液（ブタジエン濃度20%）を20ℓ／  
hrでn-ブチルリチウム／n-ヘキサン溶液（濃  
度5%）を100ℓ／hrで導入し、重合温度110℃で  
ブタジエンの連結重合を実施した。得られた活性  
重合体をメタノールで失活、別の内容積10ℓの攪  
拌機付、ジャケット付の反応器に重合体溶液8ℓ  
を移し、温度60℃にて、水添触媒としてジ・p・  
トリルビス（1-シクロペンタジエニル）チタニ  
ウム／シクロヘキサン溶液（濃度1.2ミリモ  
ル／ℓ）250mlと、n-ブチルリチウム溶液（濃  
度6ミリモル／ℓ）50mlとを0℃、2.0kg／ $\text{cm}^2$ の  
水系圧下で混合したものを添加、水系分圧  
3.0 kg／ $\text{cm}^2$ にて60分間反応させた。得られた部分  
水添重合体溶液は、酸化防止剤として2.6-ジ  
ターシャリ-ブチルヒドロキソトルエンを重合体  
当り0.5部添加して、溶剤を除去した。

メタノール失活後にサンプリングして得た部分  
水添前のポリブタジエン及び部分水添ポリブタジ  
エンの分析値は表-Iに示す通りであった。

表 - I

ポリブタ ジエン	5% S.V. <sup>*1</sup> (25℃ cps)	水添率 <sup>*2</sup> (%)	ミクロ構造(%) <sup>*2</sup>			
			1,2-ビニル結合	1,4-結合	水添1,2-ビニル結合	水添1,4-結合
未水添	65	0	13	85	—	—
部分水添	70	30	1	69	14	16

\*1 スチレンを溶剤とした5%溶液を用いキャノンフェンスケ型粘度計で測定した  
溶解粘度

\*2 水添率及びミクロ構造は重クロロホルム溶液として、FT-NMRを用いて  
分析した。

特開平4-173857 (8)

表

II

耐衝撃性スチレン系樹脂 No		1	2	3	4	5	6
共役ジエン系ゴム種		ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン
未水添ゴム	5%SV	65	65	65	65	60	65
	1,2-ビニル (%)	13	13	3	3	8	13
	1,4シス (%)	34	34	94	94	36	34
	1,4構造トランス (%)	53	53	3	3	56	53
部分水添ゴム	5%SV	70	65	72	65	65	95
	水添率 (%)	30	0	20	0	15	80
	1,2-ビニル (%)	1	13	1	3	1	0.5
	1,4構造 (%)	69	87	79	97	84	19.5
耐衝撃性スチレン系樹脂	スチレン化合物	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン
	ゴム含有量 (%)	11	11	11	11	11	11

## 製造例2：耐衝撃性スチレン系樹脂の製造

実施例で用いる耐衝撃性スチレン系樹脂は塊状重合法によって製造した。代表例を次に述べる。

表・Iの部分水添ポリブタジエン10部をスチレン90部とエチルベンゼン8部に溶解し、更にスチレンに対して0.05部のベンゾイルパーオキシドと0.10部の $\alpha$ -メチルスチレン2量体を添加し、80℃で4時間、110℃で4時間、150℃で4時間、攪拌下に重合を行った。更に230℃前後で30分間加熱処理を行い、その後、未反応スチレン及びエチルベンゼンの真空除去を行い、耐衝撃性スチレン系樹脂を得た。

得られた耐衝撃性スチレン系樹脂中の部分水添ポリブタジエンの含有量は11%であり、ポリスチレンの分散粒子を含んだ状態での部分水添ポリブタジエンの平均粒子径は2.1 $\mu$ であった。

次に樹脂組成物の物性測定評価方法について説明する。

## (0) 試験片の調製

射出成形機（東芝機械㈱社製、IS80AM、シ

リンダー温度280℃、成形サイクル1分）で試験片を作成した。

## (1) アイゾット衝撃強さ

ASTM D256、ノッチ：有り

温度：23℃及び-30℃

## (2) 成形安定性

射出成形温度290℃で成形した成形品のアイゾット衝撃強さに対する320℃で10分間シリンダー内で滞留させた後成形した成形品のアイゾット衝撃強さの保持率から判定した。

## (3) 耐熱水性

90℃の熱水中に1000時間浸漬した後のアイゾット衝撃強さの保持率から判定した。

## 実施例 1

極限粘度0.50（クロロホルム中、30℃にて測定）のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル（以下PPEと略称する）45部、表・IIのNo1の耐衝撃性ポリスチレン（以下、HIPSと略称する）55部、ZnO 0.2部及びZnS 0.2部とを押出機を用いて300℃の温度にて熔融混練し



## 特開平4-173857 (9)

て樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 実施例 2

ZnO及びZnSを夫々0.15部に減らし、イルガフォス168(チバガイギー(株)社製有機亜磷酸エステル、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト)を0.15部添加した以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 実施例 3

トリエタノールアミンを2部添加した以外は実施例2を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 1

ZnO及びZnSを添加しなかった以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 2

表・ⅡのNa1のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa2のHIP Sを用いた以外は比較例1を繰返し

ZnO及びZnSを夫々0.25部及びイルガフォス168を0.3部とを押出機を用いて300℃の温度にて熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 6

ZnO、ZnS及びイルガフォス168に替えて、1部のスミライザーBHT(住友化学(株)社製 立体障害フェノール)を添加した以外は実施例4を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 7

表・ⅡのNa3のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa4のHIP Sを用いた以外は実施例4を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 8

表・ⅡのNa3のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa4のHIP Sを用いた以外は比較例6を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

て樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 3

表・ⅡのNa1のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa2のHIP Sを用いた以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 4

表・ⅡのNa1のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa2のHIP Sを用いた以外は実施例2を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 5

表・ⅡのNa1のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa2のHIP Sを用いた以外は実施例3を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 実施例 4

実施例1と同一のPPE60部、表・ⅡのNa3HIP S40部、トリフェニレンホスフェート5部、

## 実施例 5

表・ⅡのNa1のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa5のHIP Sを用いた以外は実施例2を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 比較例 9

表・ⅡのNa1のHIP Sに替えて、表・ⅡのNa6のHIP Sを用いた以外は実施例2を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

## 実施例 6

さらに3部のニッサンナイミーンL202(日本油脂(株)社製アルキルアミン酸化アルキルアミン誘導体)を添加した以外は実施例5を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表・Ⅲに示す。

(以下余白)

特開平4-173857 (10)

表 - Ⅲ

例		実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例	実施例
		1	2	3	1	2	3	4	5	4	6	7	8	5	9	6
ゴムの 性 状	水 添 率 (%)	30	30	30	30	0	0	0	0	20	20	0	0	15	10	15
	残存 1,2-ビニル (%)	1	1	1	1	13	13	13	13	1	1	3	3	1	0.5	1
	残存 1,4結合 (%)	69	69	69	69	87	87	87	87	79	79	97	97	84	19.5	84
アイソット衝撃 強 さ (kg $\cdot$ cm/cm)	23℃	18	22	21	14	8	8	9	11	24	20	16	15	17	14	19
	-30℃	10	13	12	8	3	3	4	4	15	13	9	8	9	5	10
成 形 安 定 性 (%)		70	80	85	50	25	30	35	40	85	75	65	65	75	90	80
耐 熱 水 性 (%)		80	85	90	60	30	40	45	45	90	85	79	65	80	95	90

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**